

⑤

Int. CL 2:

C 07 D 249-08

A 01 N 9-22

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 23 24 010 A1

⑪

Offenlegungsschrift 23 24 010

⑫

Aktenzeichen:

P 23 24 010.0-44

⑬

Anmeldetag:

12. 5. 73

⑭

Offenlegungstag:

16. 1. 75

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Triazolyl-0,N-acetale, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre fungizide Verwendung

⑦①

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

⑦②

Erfinder:

Krämer, Wolfgang, Dr.; Büchel, Karl-Heinz, Dr.; Meiser, Werner, Dr.;
5600 Wuppertal; Kaspers, Helmut, Dipl.-Landw. Dr.;
Frohberger, Paul-Ernst, Dr.; 5090 Leverkusen

DI 23 24 010 A1

ORIGINAL INSPECTED

④ 1. 75 409 883/1384

23/100

46

Slr/Hg

509 Leverkusen. Bayerwerk

Ib

11. Mai 1973

Triazolyl-O,N-acetale, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre fungizide Verwendung

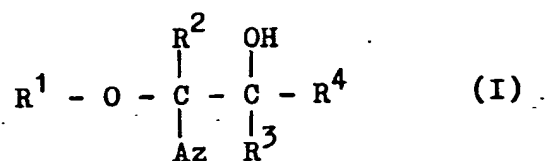
Die vorliegende Erfindung betrifft neue Triazolyl-O,N-acetale, welche fungizide Eigenschaften haben, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es ist bereits bekannt geworden, daß Trityl-imidazole und -1,2,4-triazole, wie Triphenylimidazol und Triphenyl-1,2,4-triazol, eine gute fungizide Wirksamkeit besitzen (vergleiche US-Patentschrift 3 321 366 und Belgische Patentschrift 738 095). Deren Wirkung ist jedoch, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und -konzentrationen, nicht immer ganz befriedigend. Weiterhin ist bekannt, daß Zink-Äthylen-1,2-bis-dithiocarbamidat eine gute fungizide Wirksamkeit gegen Phycomyceten, z.B. gegen Phytophthora infestans, den Erreger der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffeln und der Braunfäule der Tomaten, sowie gegen verschiedene bodenbürtige Pilze aufweist. Jedoch ist dessen Wirksamkeit bei der Verwendung als Saatgut-beizmittel nicht immer ganz befriedigend.

Le A 14 971

- 1 -

Es wurde nun gefunden, daß Triazolyl-O,N-acetale der Formel



in welcher

R^1 für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl und Cycloalkenyl, ferner für Aryl und Aralkyl steht, wobei die beiden letztgenannten Reste gegebenenfalls im Aryl-Teil substituiert sein können,

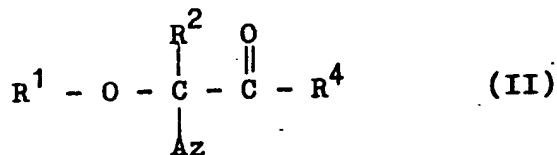
R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff und für die unter R^1 genannten Reste stehen, wobei jedoch R^3 und R^4 nicht gleichzeitig Wasserstoff sein können, und

A für den 1,2,4-Triazolyl-(1)-, den 1,2,4-Triazolyl-(4)- und den 1,2,3-Triazolyl-(1)-Rest steht, wobei die genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können,

und deren Salze starke fungizide Eigenschaften aufweisen.

Die Verbindungen der Formel I besitzen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, sie können deshalb in der erythro- wie in der threo-Form vorliegen; in beiden Fällen liegen sie vorwiegend als Razemate vor.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel I erhält, wenn man Triazol-Derivate der Formel



in welcher
 R^1 , R^2 , R^4 und Az die oben angegebene Bedeutung besitzen,

entweder

(a) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, oder
 (b) mit Aluminium-isopropylat in Gegenwart eines Lösungsmittels, oder (c) mit komplexen Hydriden gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, oder (d) mit Formamidin-sulfinsäure und Alkalihydroxid, gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, reduziert; oder aber wenn man (e) die Triazol-Derivate der Formel II mit metall-organischen Verbindungen der Formel



in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat und

Me für ein Alkalimetall oder den Rest X-Mg steht,

wobei

X für Chlor, Brom und Jod steht,

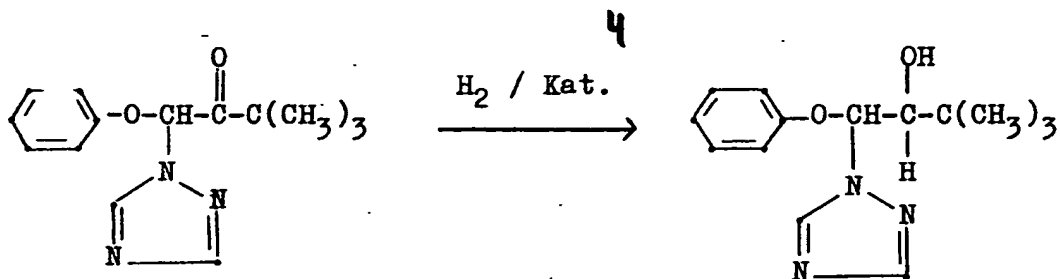
in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels umgesetzt.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine erheblich höhere fungizide Wirkung als die aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen Triphenylimidazol, Triphenyl-1,2,4-triazol und Zink-äthylen-1,2-bis-dithiocarbamidat. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe stellen somit eine Bereicherung der Technik dar.

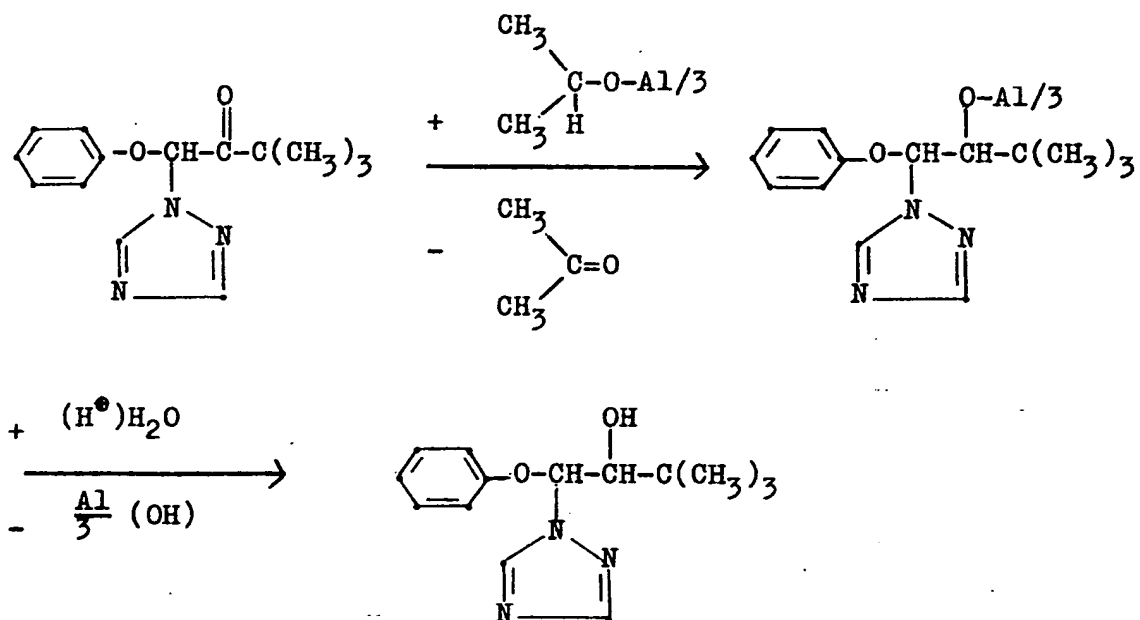
Verwendet man 1-Phenoxy-1-[1,2,4-triazolyl-(1')] -3,3-dimethylbutan-2-on und Wasserstoff als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante (a)):

Le A 14 971

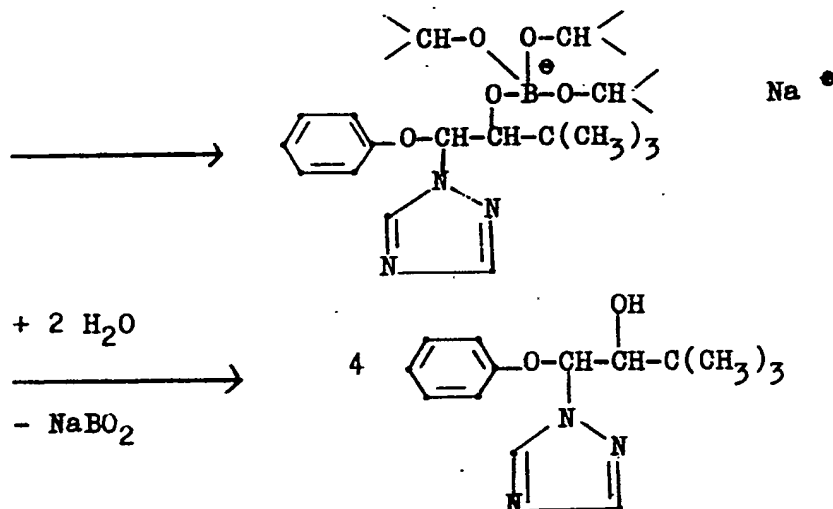
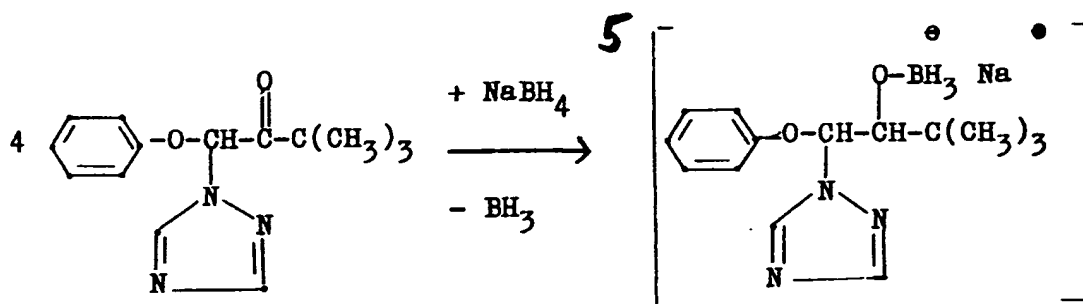
- 3 -



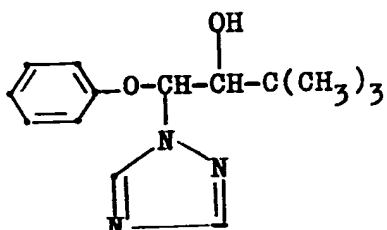
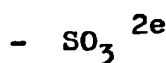
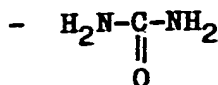
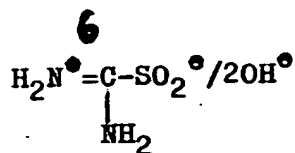
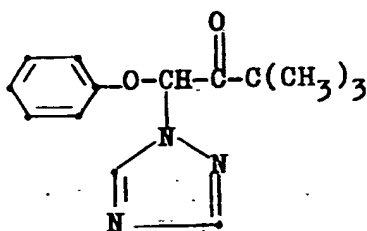
Verwendet man 1-Phenoxy-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-3,3-dimethylbutan-2-on und Aluminiumisopropylat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante (b)):



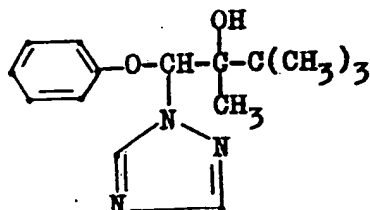
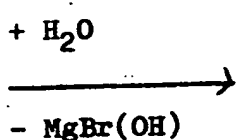
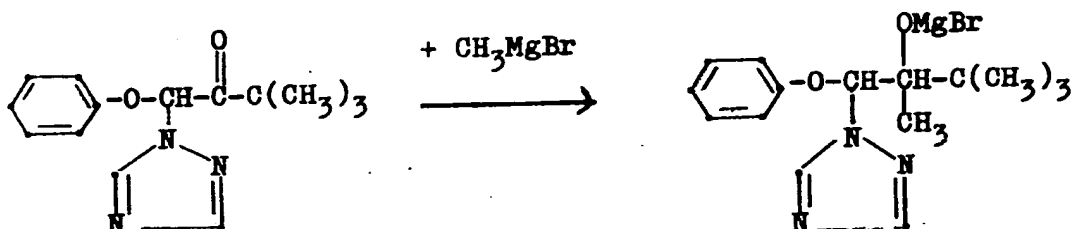
Verwendet man 1-Phenoxy-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-3,3-dimethylbutan-2-on und Natriumborhydrid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante (c)):



Verwendet man 1-Phenoxy-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]-3,3-dimethylbutan-2-on und Formamidinsulfinsäure als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahrensvariante (d)):



Verwendet man 1-Phenoxy-1-[1,2,4-triazolyl-(1')] 3,3-dimethylbutan-2-on und Methyl-magnesiumjodid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden (Verfahren (e)):



Le A 14 971

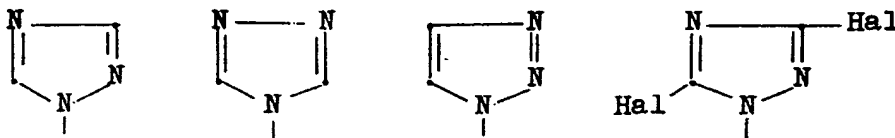
In der Formel II steht R^1 vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, für einen geradkettigen oder verzweigten Alkinylrest mit 2 bis 6, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, weiterhin für Cycloalkyl und Cycloalkenyl mit jeweils 5 bis 7, insbesondere 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, außerdem für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkyl-Rest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Aryl- und 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkyl-Teil. Als Substituenten am Arylrest seien vorzugsweise genannt: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff- und 1 bis 5 Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, Halogenalkylthio mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und 3 bis 5 Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, beispielsweise Chlordifluormethylthio, Carbalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxy-Teil, o- oder p-ständiges Phenyl und die Nitrogruppe.

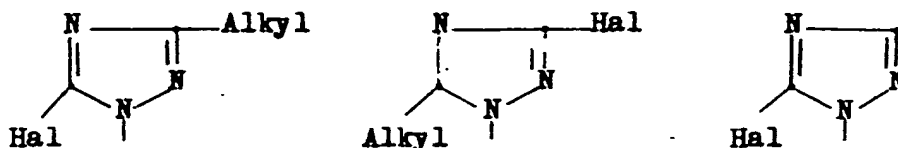
R^2 steht vorzugsweise für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, für geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2 bis 6, insbesondere 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, weiterhin für Cycloalkyl oder Cycloalkenyl mit jeweils 5 bis 7, insbesondere 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, außerdem für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im

Aryl- und 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkyl-Teil. Als Substituenten am Aryl-Rest kommen vorzugsweise infrage: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff- und 2 bis 5 Halogenatomen, insbesondere Fluor oder Chlor.

R^4 in Formel II steht vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit 2 bis 6, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten Alkynylrest mit 2 bis 6, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, weiterhin für Cycloalkyl und Cycloalkenyl mit 5 bis 7, insbesondere 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, außerdem für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkyl-Rest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Aryl- und 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkyl-Teil. Als Substituenten am Aryl-Rest seien vorzugsweise genannt: Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoff- und 1 bis 5 Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, Halogenalkylthio mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und 3 bis 5 Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, beispielsweise Chlordifluormethylthio, Carbalkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, o- oder p-ständiges Phenyl und die Nitrogruppe.

Az steht vorzugsweise für die folgenden Reste:





Hierbei steht Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom, und Alkyl für die CH_3 -Gruppe.

Als Ausgangsstoffe für die Formel II seien beispielsweise genannt:

ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -phenoxy- γ -acetophenon;
 ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -4'-chlorphenoxy- γ -acetophenon;
 ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -3'-chlorphenoxy- γ -acetophenon;
 ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -2',4'-dichlorphenoxy- γ -acetophenon;
 ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -2',4'-dichlorphenoxy- γ -4-chlor-acetophenon;
 ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -2',6'-dichlorphenoxy- γ -acetophenon;
 ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -4'-methoxyphenoxy- γ -acetophenon;
 ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -4'-methylphenoxy- γ -acetophenon;
 ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -2'-methylphenoxy- γ -acetophenon;
 ω -Methyl- ω -(1,2,4-triazolyl-1')- ω -4'-chlorphenoxy- γ -acetophenon,
 ω -Phenyl- ω -(1,2,4-triazolyl-1')- ω -2',4'-dichlorphenoxy- γ -acetophenon;
 ω -Phenyl- ω -(1,2,4-triazolyl-1')- ω -2',6'-dichlorphenoxy- γ -acetophenon;
 ω -(1,2,4-Triazolyl-1')- ω -(2',4'-dichlorphenoxy)- γ -acetaldehyd:

$\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(2',4'-dichlorphenoxy)]_7\text{-propan-2-on;}$
 $\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[2-phenoxy]_7\text{-butan-3-on;}$
 $\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[2-(4'-chlorphenoxy)]_7\text{-butan-3-on;}$
 $\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[2-(4'-fluorphenoxy)]_7\text{-butan-3-on;}$
 $\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[2-(2',4'-dichlorphenoxy)]_7\text{-butan-3-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(2',4'-dichlorphenoxy)]_7\text{-3-methyl-butan-2-on;}$
 $\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[2-(4'-chlorphenoxy)]_7\text{-4-methyl-pentan-3-on;}$
 $\text{[2-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[2-(2',4'-dichlorphenoxy)]_7\text{-4-methyl-pentan-3-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(4'-chlorphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(2',4'-dichlorphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(2',5'-dichlorphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(2',6'-dichlorphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(2',4',6'-trichlorphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(2'-chlorphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(4'-bromphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(4'-fluorphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(4'-methylphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(4'-methoxyphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$
 $\text{[1-(1,2,4-Triazolyl-1')]_7-[1-(4'-tert.-butylphenoxy)]_7\text{-3,3-dimethyl-butan-2-on;}$

2324010

M

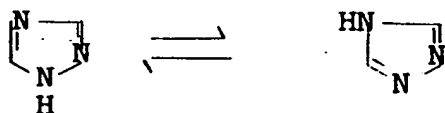
$\angle^{-1}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(4'\text{-isopropylphenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-1}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(2'\text{-methyl-4'-chlorphenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-1}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(4'\text{-trifluormethylphenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-1}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(4'\text{-nitrophenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-1}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(2'\text{-nitrophenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-1}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(4'\text{-fluordichlormethylmercaptophenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-1}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(p\text{-diphenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-1}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(o\text{-diphenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-2}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-2}\text{-phenoxy}_7-4,4\text{-dimethyl-pentan-3-on};$
 $\angle^{-2}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-2}-(4\text{-fluorphenoxy})_7-4,4\text{-dimethyl-pentan-3-on};$
 $\angle^{-2}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-2}-(2',4'\text{-dichlorphenoxy})_7-4,4\text{-dimethyl-pentan-3-on};$
 $\angle^{-1}\text{-Phenyl}_7-\angle^{-1}-(1,2,4\text{-triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}\text{-phenoxy}_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-1}\text{-Phenyl}_7-\angle^{-1}-(1,2,4\text{-triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(4'\text{-fluorphenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-1}\text{-Phenyl}_7-\angle^{-1}-(1,2,4\text{-triazolyl-1'})_7-\angle^{-1}-(2',4'\text{-dichlorphenoxy})_7-3,3\text{-dimethyl-butan-2-on};$
 $\angle^{-2}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-2}-(2',4'\text{-dichlorphenoxy})_7-1\text{-cyclohexyl-äthan-1-on};$
 $\angle^{-2}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-2}-(2',4'\text{-dichlorphenoxy})_7-1\text{-cyclopentyl-äthan-1-on};$
 $\angle^{-2}-(1,2,4\text{-Triazolyl-1'})_7-\angle^{-2}-(2',4'\text{-dichlorphenoxy})_7-3\text{-cyclohexyl-propan-3-on}.$

Le A 14 971

- 11 -

409883/138

Die erfindungsgemäß verwendbaren Triazol-Derivate der Formel II sind noch nicht bekannt, sie sind jedoch teilweise Gegenstand eines vorgängigen Schutzbegehrens (Deutsche Patentanmeldung P 22 01 063.5 vom 11. Januar 1972 [Le A 14 118_7]). Sie können zum Beispiel hergestellt werden, indem man ein Halogenätherketon mit einem 1,2,4-Triazol, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, bei Temperaturen von vorzugsweise 80 bis 120°C in stöchiometrischen Mengenverhältnissen umsetzt; unter anderen Herstellungsverfahren ist noch die Umsetzung von Hydroxyätherketonen mit 1,2,4-Triazolen in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen vorzugsweise 140 und 200°C zu nennen. Je nach Herstellungsverfahren und Aufarbeitungsbedingungen erhält man dem tautomeren Charakter des 1,2,4-Triazols entsprechend



die Triazol-Derivate der Formel II entweder als 1,2,4-Triazolyl-(4)-Derivate oder als 1,2,4-Triazolyl(1)-Derivate; häufig entsteht ein Gemisch aus beiden Formen.

Als Salze für Verbindungen der Formel I kommen Salze mit physiologisch verträglichen Säuren infrage. Hierzu gehören vorzugsweise die Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salizylsäure, Sorbinsäure, Milchsäure, 1,5-Naphthalin-disulfonsäure.

Le A 14 971

- 12 -

Für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Verfahrensvariante (a) kommen als Verdünnungsmittel polare organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Methanol und Äthanol und Nitrile, wie Acetonitril. Die Umsetzung wird in Gegenwart eines Katalysators vorgenommen. Vorzugsweise werden Edelmetall-, Edelmetalloxid- (bzw. Edelmetallhydroxid-) oder Raney-Katalysatoren verwendet, insbesondere Platin, Platinoxid und Nickel. Die Reaktionstemperaturen können in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man zwischen 20 und 50°C, vorzugsweise bei 20 und 40°C. Die Reaktion kann bei Normaldruck, aber auch bei erhöhtem Druck (1 bis 2 atü) durchgeführt werden. Bei der Umsetzung gemäß Variante (a) setzt man auf 1 Mol der Verbindung der Formel II etwa 1 Mol Wasserstoff und 0,1 Mol Katalysator ein; zur Isolierung der Verbindungen wird vom Katalysator abfiltriert, vom Lösungsmittel im Vakuum befreit und die erhaltenen Produkte der Formel I werden durch Umkristallisation gereinigt. Wenn gewünscht, werden die Salze der erfindungsgemäßen Verbindungen nach üblichen Methoden gewonnen.

Arbeitet man gemäß Variante (b), so kommen als Verdünnungsmittel für die erfindungsgemäße Umsetzung bevorzugt Alkohole, wie Isopropanol, oder inerte Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, infrage. Die Reaktionstemperaturen können wiederum in einem größeren Bereich variiert werden; im allgemeinen arbeitet man zwischen 20 und 120°C, vorzugsweise bei 50 bis 100°C. Zur Durchführung der Reaktion setzt man auf 1 Mol der Verbindungen der Formel II etwa 1 bis 2 Mol Aluminiumisopropylat ein. Zur Isolierung der Verbindungen der Formel I wird das überschüssige Lösungsmittel durch Destillation im Vakuum entfernt und die entstandene Aluminium-Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure oder Natronlauge zersetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

Arbeitet man gemäß Variante (c), so kommen als Verdünnungsmittel für die erfindungsgemäße Umsetzung polare organische Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Butanol, Isopropanol, und Äther, wie Diäthyläther oder Tetrahydrofuran. Die Reaktion wird im allgemeinen bei 0 bis 30°C, vorzugsweise bei 0 bis 20°C durchgeführt. Hierzu setzt man auf 1 Mol der Verbindungen der Formel II etwa 1 Mol eines komplexen Hydrids, wie Natriumborhydrid oder Lithiumalanat, ein. Zur Isolierung der Verbindungen der Formel I wird der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgenommen, anschließend alkalisch gestellt und mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

Als Verdünnungsmittel kommen für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Variante (d) polare organische Lösungsmittel, vorzugsweise Alkohole, wie Methanol und Äthanol, aber auch Wasser, infrage. Die Reaktionstemperaturen können auch hier in einem größeren Bereich variiert werden; man arbeitet bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise bei 50 bis 100°C. Zur Reaktionsdurchführung setzt man auf 1 Mol der Verbindungen der Formel II etwa 1 bis 3 Mol Formamidinsulfinsäure und 2 bis 3 Mol Alkalihydroxid ein. Zur Isolierung der Endprodukte wird das Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Wasser und organischen Lösungsmitteln extrahiert, in üblicher Weise aufgearbeitet und gereinigt; gegebenenfalls wird das Salz hergestellt.

Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung gemäß Variante (e) werden solche Verbindungen der allgemeinen Formel I erhalten, bei denen R^3 nicht für Wasserstoff steht. Im Gegensatz hierzu sind die Reaktionen gemäß (a) bis (d) Reduktionsreaktionen; die hierbei erhaltenen Verbindungen der Formel I sind sekundäre Alkohole, in denen R^3 jeweils nur für Wasserstoff steht.

Zur Umsetzung gemäß Variante (e) werden zu den Triazol-Derivaten der Formel II noch metall-organische Verbindungen der Formel III benötigt. In dieser Formel III steht R^3 vorzugsweise für Alkyl, Alkenyl und Alkynyl mit jeweils bis zu 8, insbesondere bis zu 4 Kohlenstoffatomen, ferner vorzugsweise für Cycloalkyl mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Cyclohexyl, ferner vorzugsweise für Aryl und Aralkyl mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Aryl- und 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im Alkyl-Teil. Als Substituenten am Aryl-Rest seien vorzugsweise genannt: Fluor, Chlor und Alkyl und Alkoxy mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen. Me in Formel III steht vorzugsweise für Lithium, Natrium und die sogenannte "Grignard-Gruppierung" $Mg-X$, wobei X für Chlor, Brom und Jod steht. Die metall-organischen Verbindungen der Formel III sind allgemein bekannt (eine Zusammenfassung und Übersicht über zahlreiche Veröffentlichungen findet sich z. B. bei G. E. Coates, "Organometallic Compounds", 2. Auflage, Methuen and Co., London (1960)).

Für die erfindungsgemäße Umsetzung gemäß Variante (e) kommen vorzugsweise wasserfreie Äther, wie Diäthyläther, Dibutyläther infrage. Die Reaktionstemperaturen können variiert werden zwischen 0 und 80°C, vorzugsweise zwischen 30 und 60°C. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach Variante (e) setzt man auf 1 Mol der Verbindungen der Formel II etwa 1 Mol der metall-organischen Verbindung der Formel III ein. Die Aufarbeitung der durch metall-organische Reaktionen erhaltenen Gemische erfolgt in üblicher und allgemein bekannter Weise.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen eine starke fungitoxische Wirkung auf. Sie schädigen Kulturpflanzen in den zur Bekämpfung von Pilzen notwendigen Konzentrationen nicht. Aus diesen Gründen sind sie für den Gebrauch als Pflanzenschutzmittel zur Bekämpfung von Pilzen geeignet. Fungitoxische

Mittel im Pflanzenschutz werden eingesetzt zur Bekämpfung von Archimyceten, Phycomyceten, Ascomyceten, Basidiomyceten und Fungi imperfecti.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe haben ein sehr breites Wirkungsspektrum und können angewandt werden gegen parasitäre Pilze, die oberirdische Pflanzenteile befallen oder die Pflanzen vom Boden her angreifen sowie samenübertragbare Krankheitserreger.

Eine besonders gute Wirkung entfalten sie gegen parasitäre Pilze auf oberirdischen Pflanzenteilen, wie Erysiphe-Arten, Podosphaera-Arten, Sphaerotheca-Arten, Venturia-Arten, ferner gegen Piricularia- und Pellicularia-Arten. Sie sind ebenfalls hochwirksam gegen Rost- und Brandpilze, z.B. gegen den Erreger des Weizensteinbrandes. Hervorzuheben ist, daß die erfindungsgemäßen Wirkstoffe nicht nur eine protektive Wirkung entfalten, sondern auch kurativ wirksam sind, d.h. auch nach erfolgter Infektion eingesetzt werden können. Weiterhin ist auf die systemische Wirkung des Stoffes hinzuweisen. So gelingt es, Pflanzen dadurch gegen Pilzbefall zu schützen, daß man den Wirkstoff den oberirdischen Pflanzenteilen über den Boden, über das Pflanz- oder Saatgut zuführt. Als Pflanzenschutzmittel können die erfindungsgemäßen Stoffe zur Bodenbehandlung, zur Saatgutbehandlung und zur Behandlung oberirdischer Pflanzenteile benutzt werden.

Die erfindungsgemäßen Stoffe sind gut pflanzenverträglich. Sie besitzen nur eine geringe Warmblütertoxizität und sind wegen ihres geringen Geruchs und ihrer guten Verträglichkeit für die menschliche Haut nicht unangenehm zu handhaben.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate. Diese werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, Benzol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, z. B. Freon; als feste Trägerstoffe: natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit und Diatomeenerde, und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel: nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäureester, Polyoxyäthylen-Fettalkohol-äther, z. B. Alkylaryl-polyglycol-äther, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel: z. B. Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in den Formulierungen in Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen vorliegen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Wuchsstoffen, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 5 und 90.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Pasten und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben, Streuen, Trockenbeizen, Feuchtbeizen, Naßbeizen, Schlämmbetzen oder Inkrustieren.

Bei der Verwendung als Blattfungizide können die Wirkstoffkonzentrationen in den Anwendungsformen in einem größeren Bereich variiert werden. Sie liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,00001 Gewichtsprozenten, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,0001 %.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g je Kilogramm Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 10 g benötigt.

Zur Bodenbehandlung sind Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g je cbm Boden, vorzugsweise 10 bis 200 g, erforderlich.

Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine gute mikrobistatische Wirksamkeit auf.

Die vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Beispiel A:

Erysiphe-Test / protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykoläther

Wasser: 95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Gurkenpflanzen mit etwa drei Laubblättern bis zur Tropfnässe. Die Gurkenpflanzen verbleiben zur Trocknung 24 Stunden im Gewächshaus. Dann werden sie zur Inokulation mit Konidien des Pilzes *Erysiphe cichoreacearum* bestäubt. Die Pflanzen werden anschließend bei 23 bis 24°C und einer etwa 75%igen relativen Luftfeuchtigkeit im Gewächshaus aufgestellt.

Nach 12 Tagen wird der Befall der Gurkenpflanzen in Prozent der unbehandelten, jedoch ebenfalls inokulierten Kontrollpflanzen bestimmt. 0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genauso hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

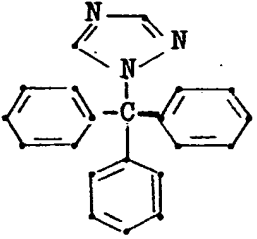
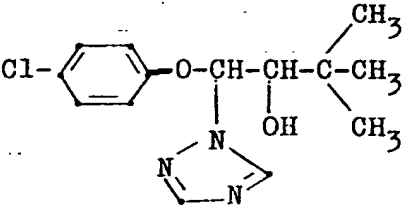
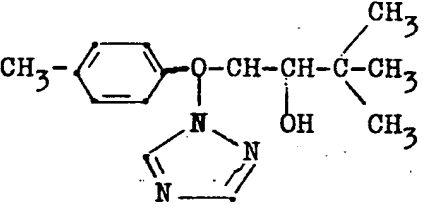
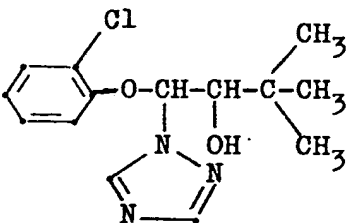
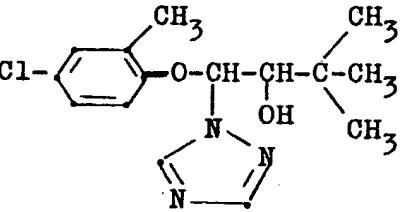
Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e A

Erysiphe-Test

Wirkstoff

Befall in % des Befalls der
unbehandelten Kontrolle bei
einer Wirkstoffkonzen-
tration von 0,00025 %

	(bekannt)	41
		0
		10
		29
		2

Le A 14 971

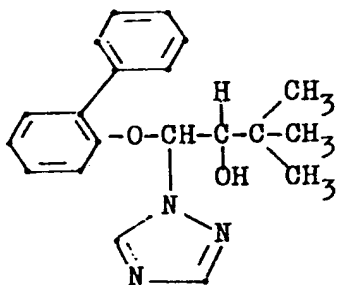
- 20 -

409883/1384

T a b e l l e A (Fortsetzung)
Erysiphe-Test

Wirkstoff

Befall in % des Befalls der
unbehandelten Kontrolle bei
einer Wirkstoffkonzen-
tration von 0,00025 %



2

Le A 14 971

- 21 -

409883/1384

Beispiel B:

Erysiphe-Test / systemisch

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton
Dispergiermittel: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykoläther
Wasser: 95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Gießflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

In Einheitserde angezogene Gurkenpflanzen werden im 1 - 2 Blattstadium innerhalb einer Woche dreimal mit 20 ccm der Gießflüssigkeit in der angegebenen Wirkstoffkonzentration, bezogen auf 100 ccm Erde, gegossen.

Die so behandelten Pflanzen werden nach der Behandlung mit Konidien des Pilzes *Erysiphe cichoracearum* inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen bei 23 bis 24°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % im Gewächshaus aufgestellt. Nach 12 Tagen wird der Befall der Gurkenpflanzen in Prozent der unbehandelten, jedoch ebenfalls inokulierten Kontrollpflanzen bestimmt.

0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

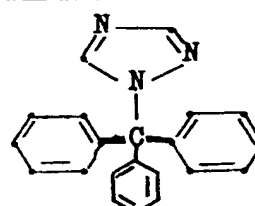
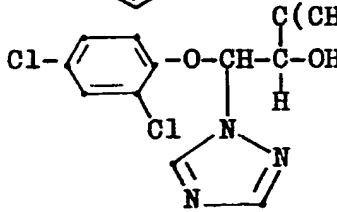
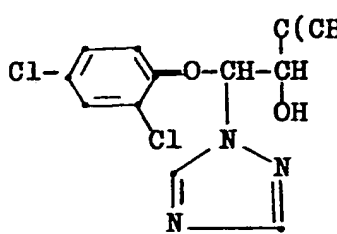
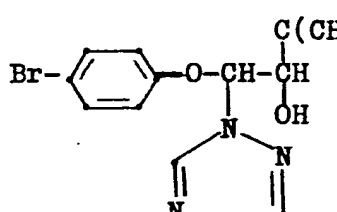
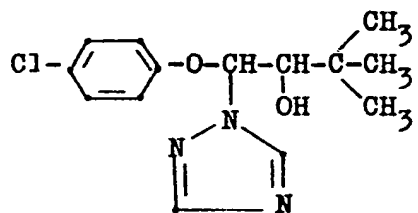
Le A 14 971

- 22 -

T a b e l l e B

Erysiphe-Test / systemisch

Wirkstoff	Befall in % des Befalls der unbehandelten Kontrolle bei einer Wirkstoffkonzentration von	
	100 ppm	1 ppm

 (bekannt)	91	
 threo-Form		0
 erythro-Form		0
		0
		0

Le A 14 971

- 23 -

Beispiel C:

Podosphaera-Test (Apfelmehltau) / protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkyl-aryl-polyglykoläther

Wasser: 95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Apfelsämlinge, die sich im 4 - 6 Blattstadium befinden, bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % im Gewächshaus. Anschließend werden sie durch Bestäuben mit Konidien des Apfelmehltauerregers (*Podosphaera leucotricha* Salm.) inokuliert und in ein Gewächshaus mit einer Temperatur von 21 bis 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % gebracht.

10 Tage nach der Inokulation wird der Befall der Sämlinge in % der unbehandelten, jedoch ebenfalls inokulierten Kontrollpflanzen bestimmt.

0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

2324010

T a b e l l e C

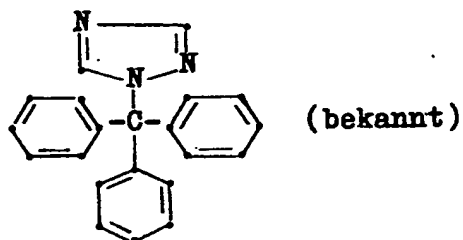
Podospaera-Test / protektiv

Wirkstoff

Befall in % des Befalls der
unbehandelten Kontrolle bei
einer Wirkstoffkonzentration
(in %) von

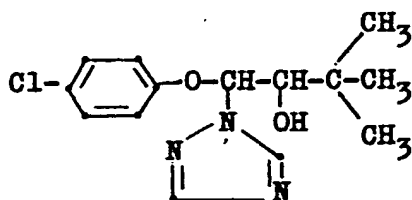
0,00062

0,00031



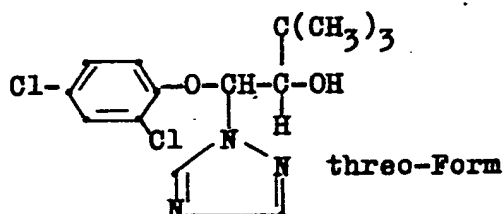
52

79



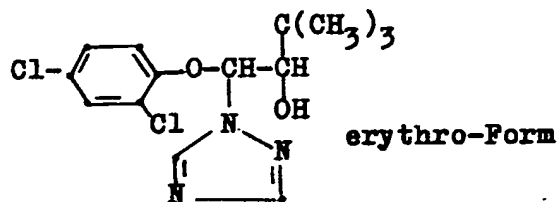
5

16



0

-



0

-

Le A 14 971

- 25 -

409883/1384

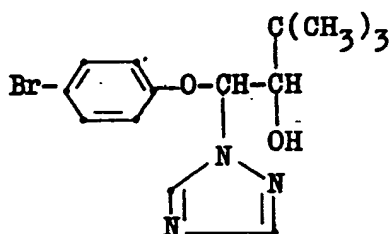
T a b e l l e C (Fortsetzung)
 Podospaera-Test / protektiv

Wirkstoff

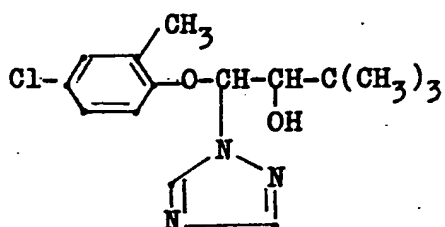
 Befall in % des Befalls der
 unbehandelten Kontrolle bei
 einer Wirkstoffkonzentration
 (in %) von

0,00062

0,00031



0



4

Beispiel D:

Sproßbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv
(blattzerstörende Mykose)

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung nimmt man 0,25 Gewichtsteile Wirkstoff in 25 Gewichtsteilen Dimethylformamid und 0,06 Gewichtsteile Emulgator W auf und gibt 975 Gewichtsteile Wasser hinzu. Das Konzentrat verdünnt man mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration der Spritzbrühe.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man die einblättrigen Gerstenjungpflanzen der Sorte Amsel mit der Wirkstoffzubereitung taufeucht. Nach Antrocknen bestäubt man die Gerstenpflanzen mit Sporen von *Erysiphe graminis* var. *hordei*.

Nach 6 Tagen Verweilzeit der Pflanzen bei einer Temperatur von 21 bis 22°C und einer Luftfeuchtigkeit von 80 bis 90 % wertet man den Besatz der Pflanzen mit Mehлтаupusteln aus. Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. Dabei bedeutet 0 % keinen Befall und 100 % den gleichen Befallsgrad wie bei der unbehandelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist umso wirksamer, je geringer der Rostbefall ist.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen in der Spritzbrühe und Befallsgrade gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e D

Sproßbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in der Spritz- brühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandel- ten Kontrolle
unbehandelt	-	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \\ \\ \text{CH}_2\text{-NH-CS-S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Zn}$	0,3 0,1	64,0 80,5
(bekannt)		
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}(\text{N}^{\text{H}}\text{C}_2\text{N}_2)-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	0,01 0,001	0,0 0,0
$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}(\text{N}^{\text{H}}\text{C}_2\text{N}_2)-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	0,01 0,001	6,3 10,8
$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{O}-\text{CH}(\text{N}^{\text{H}}\text{C}_2\text{N}_2)-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	0,01 0,001	0,0 0,0
erythro-Form		

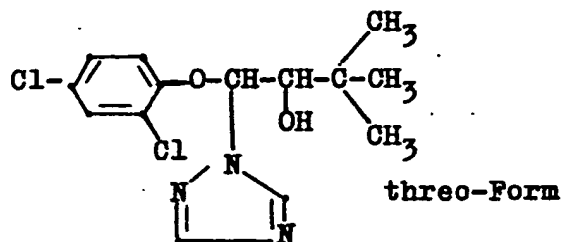
Le A 14 971

- 28 -

T a b e l l e D (Fortsetzung)

Sproßbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in der Spritz- brühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandel- ten Kontrolle
------------	---	---

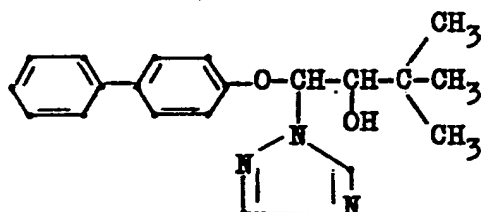


0,01

0,0

0,001

0,0

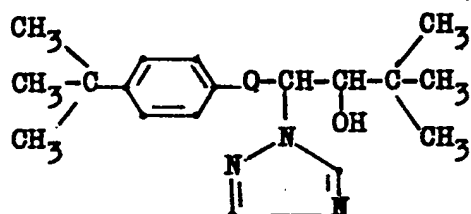


0,01

0,0

0,001

0,0

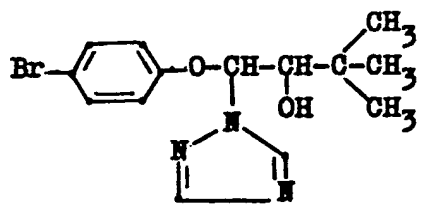


0,01

0,0

0,001

23,8



0,01

0,0

0,001

0,0

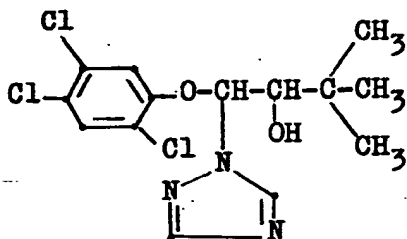
Le A 14 971

- 29 -

2324010

T a b e l l e D (Fortsetzung)
 Sproßbehandlungs-Test / Getreidemehltau / protektiv

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration in der Spritz- brühe in Gew.-%	Befall in % der unbehandel- ten Kontrolle
------------	---	---



0,01
0,001

0,0
6,3

Le A 14 971

- 30 -

409883/1384

Beispiel E:

Gerstenmehltau-Test (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) / systemisch
(pilzliche Getreidesproßkrankheit)

Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt als pulverförmige Saatgutbehandlungsmittel. Sie werden hergestellt durch Abstrecken des jeweiligen Wirkstoffes mit einem Gemisch aus gleichen Gewichtsteilen Talkum und Kieselgur zu einer feinpulvrigen Mischung mit der gewünschten Wirkstoffkonzentration.

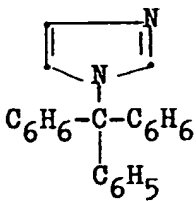
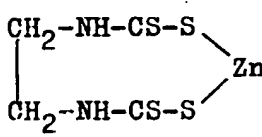
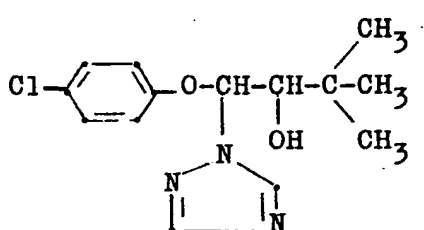
Zur Saatgutbehandlung schüttelt man Gerstensaatgut mit dem abgestreckten Wirkstoff in einer verschlossenen Glasflasche. Das Saatgut sät man mit 3 x 12 Korn in Blumentöpfe 2 cm tief in ein Gemisch aus einem Volumenteil Fruhstorfer Einheitserde und einem Volumenteil Quarzsand ein. Die Keimung und der Auf-
lauf erfolgen unter günstigen Bedingungen im Gewächshaus.
7 Tage nach der Aussaat, wenn die Gerstenpflanzen ihr erstes Blatt entfaltet haben, werden sie mit frischen Sporen von *Erysiphe graminis* var. *hordei* bestäubt und bei 21 bis 22°C und 80 bis 90 % relativer Luftfeuchte und 16stündiger Belichtung weiter kultiviert. Innerhalb von 6 Tagen bilden sich an den Blättern die typischen Mehltaupusteln aus.

Der Befallsgrad wird in Prozenten des Befalls der unbehandelten Kontrollpflanzen ausgedrückt. So bedeutet 0 % keinen Befall und 100 % den gleichen Befallsgrad wie bei der unbehandelten Kontrolle. Der Wirkstoff ist umso wirksamer, je geringer der Mehltaubefall ist.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen im Saatgutbehandlungsmittel sowie dessen Aufwandmenge und der prozentuale Mehltaubefall gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

T a b e l l e 3

Gerstenmehltau-Test (*Erysiphe graminis* var. *hordei*) / systemisch

Wirkstoffe	Wirkstoff- konzentration im Beizmittel in Gew.-%	Beizmittel- aufwandmenge in g/kg Saatgut	Befall in % der unbe- handelten Kontrolle
ungebeizt	-	-	100
 <chem>c1ccccc1C(c2cc[nH]2)Cc3ccccc3</chem> (bekannt)	30	10	100
 <chem>*S(=O)S(=O)NCC[Zn]S(=O)S(=O)NCC*</chem> (bekannt)	30	10	100
 <chem>CC(C)(O)C(Oc1ccc(Cl)cc1)c2cc[nH]2</chem>	25	10	0,0

Beispiel F:

Fusicladium-Test (Apfelschorf) / Protektiv

Lösungsmittel: 4,7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoläther

Wasser: 95 Gewichtsteile

Man vermischt die für die gewünschte Wirkstoffkonzentration in der Spritzflüssigkeit nötige Wirkstoffmenge mit der angegebenen Menge des Lösungsmittels und verdünnt das Konzentrat mit der angegebenen Menge Wasser, welches die genannten Zusätze enthält.

Mit der Spritzflüssigkeit bespritzt man junge Apfelsämlinge, die sich im 4 - 6 Blattstadium befinden, bis zur Tropfnässe. Die Pflanzen verbleiben 24 Stunden bei 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 70 % im Gewächshaus. Anschließend werden sie mit einer wäßrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers (*Fusicladium dendriticum* Fuck.) inokuliert und 18 Stunden lang in einer Feuchtkammer bei 18 - 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit inkubiert.

Die Pflanzen kommen dann erneut für 14 Tage ins Gewächshaus.

15 Tage nach der Inokulation wird der Befall der Sämlinge in % der unbehandelten, jedoch ebenfalls inokulierten Kontrollpflanzen bestimmt.

0 % bedeutet keinen Befall, 100 % bedeutet, daß der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen.

Wirkstoffe, Wirkstoffkonzentrationen und Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor:

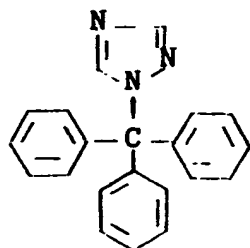
Le A 14 971

- 33 -

Tabella

Fusicladium-Test / Protektiv

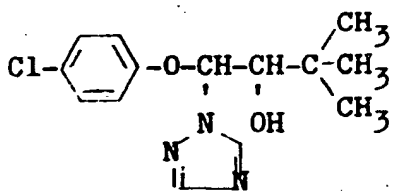
Befall in % des Befalls der un-
behandelten Kontrolle bei einer
Wirkstoffkonzentration (in %)
von 0,025 0,00125

Wirkstoff

97

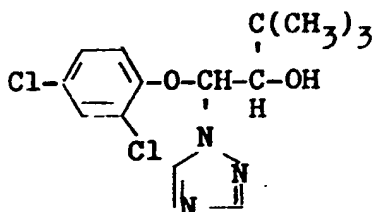
-

(bekannt)



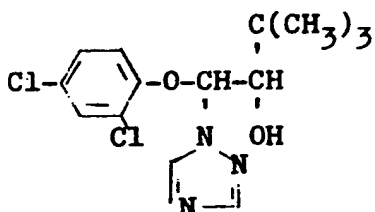
-

16



-

7



-

5

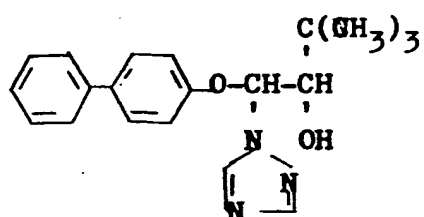
Le A 14 971

- 34 -

Tabelle (Fortsetzung)

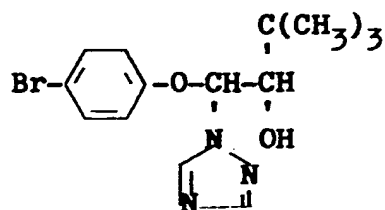
Fusicladium-Test / Protektiv

Wirkstoff	Befall in % des Befalls der un-	
	behandelten Kontrolle bei einer	
	Wirkstoffkonzentration (in %)	
	von 0,025	0,00125



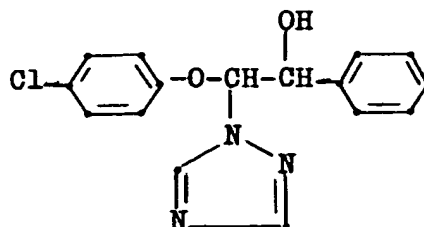
-

0



-

12

HerstellungsbeispieleBeispiel 1:

31,4 g (0,1 Mol) ω -[4'-Chlorphenoxy]- ω -[1,2,4-triazolyl-(1')]-2-acetophenon werden in 300 ml Methanol gelöst und in diese Lösung unter Rühren und Eiskühlung 3 g (0,08 Mol) Natriumborhydrid eingetragen. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen, kurz erhitzt und filtriert. Das Filtrat wird hiernach mit Natronlauge alkalisch gestellt. Der dabei entstehende Niederschlag wird abfiltriert und in Essigester aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Essigesters hinterbleibt ein Öl, das beim Verreiben mit Ligroin kristallisiert. Man erhält nach dem Umlösen aus Ligroin/Isopropanol 25 g (98 % der Theorie) 1-(4'-Chlorphenoxy)-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]-2-phenyl-äthanol vom Schmelzpunkt 117°C.

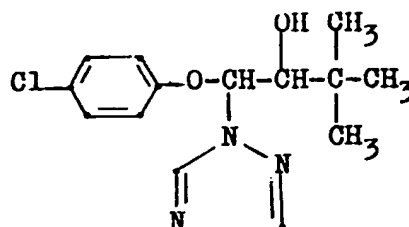
Darstellung des Vorproduktes:

32,5 g (0,1 Mol) ω -Brom- ω -(4'-chlorphenoxy)-acetophenon und 30 g (0,44 Mol) 1,2,4-Triazol werden in 240 ml Acetonitril gelöst und 48 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in 800 ml Wasser aufgenommen. Diese wässrige Lösung wird mit Methylenchlorid mehrfach extrahiert und die Methylenchloridlösung zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, danach über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

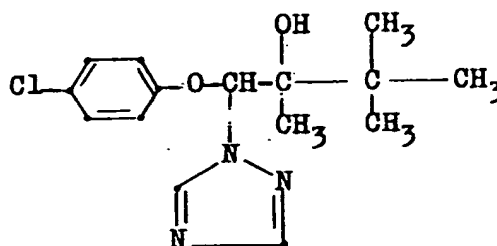
Der Rückstand kristallisiert aus, er kann aus Ligroin/Isopropanol (2 : 1) umgelöst werden, der Schmelzpunkt liegt bei 98 bis 100°C.

Das als Ausgangsmaterial für das Vorprodukt benötigte ω -Brom- ω -(4'-chlorphenoxy)-acetophenon wird durch Kondensation von 4-Chlorphenol mit ω -Chloracetophenon und Bromierung des entstandenen ω -(4'-Chlorphenoxy)-acetophenons auf übliche Weise hergestellt und weist einen Schmelzpunkt von 71°C auf.

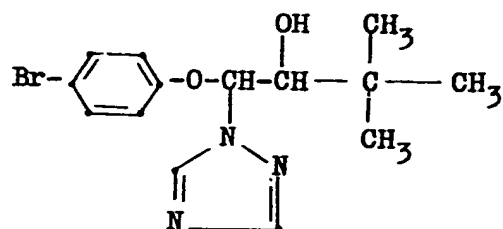
Beispiel 2:



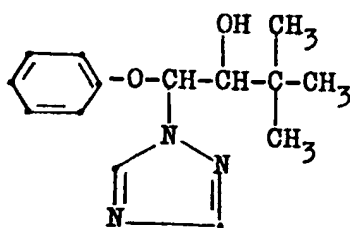
587 g (2 Mol) 1-(4'-Chlorphenoxy)-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-3,3-dimethyl-butan-2-on werden in 3 l Methanol gelöst. Dazu werden bei 0 bis 10°C unter Rühren und Eiskühlung in Portionen zu je 5 g insgesamt 80 g (2 Mol) Natriumborhydrid gegeben und 2 Stunden bei 5 bis 10°C, danach 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird auf 10°C abgekühlt und bei 10 bis 20°C 300 g (3 Mol) konzentrierte wässrige Salzsäure zugegeben. Nach sechsstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die erhaltene Suspension mit 3,8 l Wasser, das 400 g (4,8 Mol) Natriumhydrogencarbonat enthält, verdünnt. Der dabei entstehende Niederschlag wird abfiltriert. Man erhält 502 g (85 % der Theorie) 1-(4'-Chlorphenoxy)-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-3,3-dimethyl-butan-2-ol vom Schmelzpunkt 112 bis 117°C.

Beispiel 3:

Zu einer Suspension von 4,8 g (0,22 Mol) Magnesiumspänen in 50 ml wasserfreiem Äther wird unter Rühren und Rückflußkühlung eine Lösung von 31,2 g (0,22 Mol) Methyljodid in 100 ml wasserfreiem Äther zugetropft, wobei das Lösungsmittel zum Sieden kommt. Nach beendeter Zugabe wird zu dieser "Grignard-Lösung" eine Lösung von 29,4 g (0,1 Mol) 1-(4'-Chlorphenoxy)-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-3,3-dimethyl-butan-2-on in 100 ml wasserfreiem Äther tropfenweise hinzugefügt und 18 Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen in eine Lösung von 80 g Ammoniumchlorid in 600 ml Wasser eingetragen, hierzu werden 250 ml Essigester gefügt und 15 Minuten gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige nochmals mit Essigester extrahiert. Beide Essigester-Ausschüttelungen werden 2mal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der kristalline Niederschlag wird in heißem Petroläther aufgenommen, wobei er ungelöst bleibt, und heiß abfiltriert. Man erhält 11 g (36 % der Theorie) 1-(4'-Chlorphenoxy)-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-2,3,3-trimethylbutan-ol vom Schmelzpunkt 158 bis 160°C.

Beispiel 4:

33,6 g (0,1 Mol) 1-(4'-Bromphenoxy)-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-3,3-dimethyl-butan-2-on werden in 300 ml Äthanol gelöst und dazu eine 8 g (0,2 Mol) Natriumhydroxid in 40 ml Wasser enthaltende Natronlauge und danach 32,4 g (0,3 Mol) Formamidinsulfinsäure zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit 100 ml Wasser aufgenommen und mit je 2 mal 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 mal je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das resultierende Öl wird mit Petroläther aufgeköcht, wobei es kristallisiert. Durch Abfiltrieren erhält man 26,5 g (79 % der Theorie) 1-(4'-Bromphenoxy)-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-3,3-dimethyl-butan-2-ol vom Schmelzpunkt 115 bis 118°C.

Beispiel 5:

(erythro- und threo-Form)

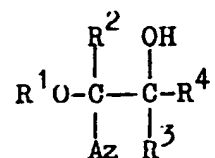
29,5 g (0,114 Mol) 1-Phenoxy-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-3,3-dimethyl-butan-2-on werden in 250 ml Methanol gelöst und dazu portionsweise bei 0 bis 5°C unter Rühren und Rückflußkühlung

Le A 14 971

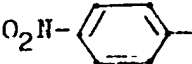

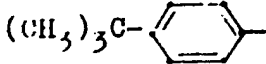
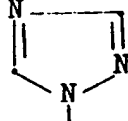
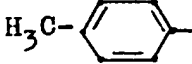

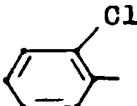

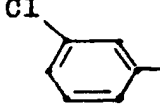

- 39 -

5,8 g (0,15 Mol) Natriumborhydrid gegeben. Nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird zunächst, wie in Beispiel 2 beschrieben, mit 20 ml konzentrierter Salzsäure und 250 ml gesättigter Natriumbicarbonatlösung aufgearbeitet. Die natriumhydrogencarbonathaltige Suspension wird 2mal mit je 150 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Ausschüttelungen werden mit 2 mal je 100 ml Wasser neutral gewaschen, getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das resultierende Öl wird mit heißem Petroläther aufgeköcht. Dabei bleibt ein kristalliner Rückstand (I), der heiß abfiltriert und getrocknet wird. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und dieser Rückstand (II) mit Petroläther und wenig Äther angerieben. Man erhält insgesamt 23,4 g (79 % der Theorie) 1-Phenoxy-1-[1,2,4-triazolyl-(1')]_7-3,3-dimethyl-butan-2-on, davon 4,1 g (I) erythro-Form vom Schmelzpunkt 132°C und 19,3 g (II) threo-Form vom Schmelzpunkt 88 bis 94°C.

In entsprechender Weise werden die folgenden Verbindungen der Formel


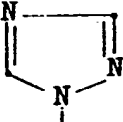
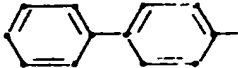
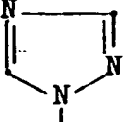
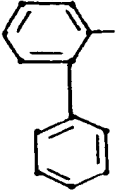
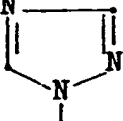
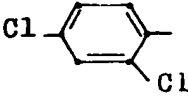
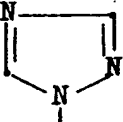
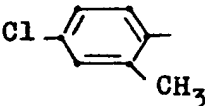
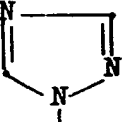
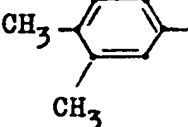



erhalten:

Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Az	Schmelz- punkt (°C) oder Brechungs- index (n _D ²⁰)
6		H	H	C(CH ₃) ₃		194 - 196
7		H	H	C(CH ₃) ₃		113 - 117
8		H	H	C(CH ₃) ₃		123 - 127
9		H	H	C(CH ₃) ₃		107 - 112
10		H	H	C(CH ₃) ₃		114 - 115

Le A 14 971

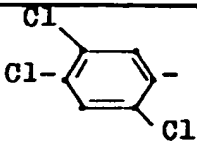
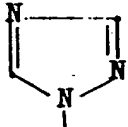
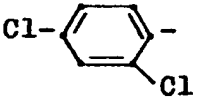
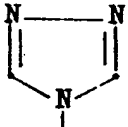
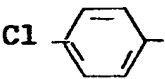

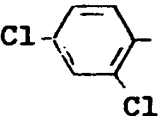

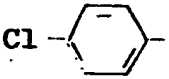


- 41 -

Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Az	Schmelz- punkt(°C) oder Brechungs- index (n _D ²⁰)
11		H	H	C(CH ₃) ₃		99 - 110
12		H	H	C(CH ₃) ₃		98 - 100
13		H	H	C(CH ₃) ₃		threo- 115-117 erythro- 186-190
14		H	H	C(CH ₃) ₃		threo- 114-116 erythro- 161-164
15		H	H	C(CH ₃) ₃		107-110
16		H	H	C(CH ₃) ₃		133-135

Le A 14 971

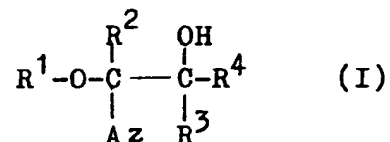
- 42 -

409883/1384

Bei- spiel Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Az	Schmelz- punkt (°C) oder Brechungs- index (n _D ²⁰)
17		H	H	C(CH ₃) ₃		137 - 144
18		H	H	C(CH ₃) ₃		185 - 187
19		H	H	CH ₃		84 - 90
20		H	CH ₃	C(CH ₃) ₃		101 - 103
21		H	-CH ₂ - 	C(CH ₃) ₃		113-116

Patentansprüche

1.) Triazolyl-O,N-acetale der Formel

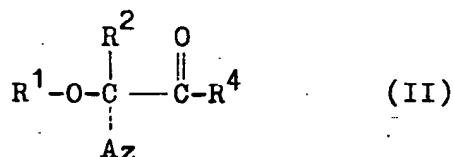


in welcher

- R^1 für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl und Cycloalkenyl, ferner für Aryl und Aralkyl steht, wobei die beiden letztgenannten Reste gegebenenfalls im Aryl-Teil substituiert sein können,
 R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoff und für die unter R^1 genannten Reste stehen, wobei jedoch R^3 und R^4 nicht gleichzeitig Wasserstoff sein können, und
 Az für den 1,2,4-Triazolyl-(1)-, den 1,2,4-Triazolyl-(4)- und den 1,2,3-Triazolyl-(1)-Rest steht, wobei die genannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können

und deren Salze.

2.) Verfahren zur Herstellung von Triazolyl-O,N-acetalen, dadurch gekennzeichnet, daß man Triazol-Derivate der Formel



in welcher

- R^1 , R^2 , R^4 und Az die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen,
 entweder

(a) mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators und gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, oder (b) mit Aluminium-isopropylat in Gegenwart eines Lösungsmittels, oder (c) mit komplexen Hydriden, gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, oder (d) mit Formamidin-sulfinsäure und Alkalihydroxid, gegebenenfalls in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, reduziert; oder aber (e) die Triazol-Derivate der Formel II mit metall-organischen Verbindungen der Formel



in welcher

R^3 die oben angegebene Bedeutung hat und

Me für ein Alkalimetall oder den Rest X-Mg steht, wobei

X für Chlor, Brom und Jod steht,

in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels umgesetzt.

- 3.) Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Triazolyl-O,N-acetalen gemäß Anspruch 1.
- 4.) Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Triazolyl-O,N-acetale gemäß Anspruch 1 auf Pilze oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 5.) Verwendung von Triazolyl-O,N-acetalen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Pilzen.
- 6.) Verfahren zur Herstellung von fungiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Triazolyl-O,N-acetale gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.